

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 05-025186
(43) Date of publication of application : 02. 02. 1993

(51) Int. CI. C07F 7/18
B01J 27/135
B01J 27/138
C08F 30/08
// C07B 61/00

(21) Application number : 03-204892 (71) Applicant : NIPPON OIL & FATS CO LTD
(22) Date of filing : 20. 07. 1991 (72) Inventor : MASUOKA SHIGERU
ITO MASAYASU
HONDA YOSHIHIRO

(54) PRODUCTION OF POLYMERIZABLE MONOMER

(57) Abstract:

PURPOSE: To simplify the reaction process, avoid disadvantages in production processes and simultaneously improve yield and purity of a polymerizable monomer composed of a silyl esterified substance of a maleic acid monoester in a method for producing the aforementioned polymerizable monomer.

CONSTITUTION: A monohydric alcohol, a triorganosilanol and a Lewis acid or a Lewis base are added to maleic anhydride to carry out esterifying reaction accompanied by dehydrating reaction. Thereby, the objective polymerizable monomer composed of a silyl esterified substance of a maleic acid monoester is produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) ; 1998, 2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-25186

(43)公開日 平成5年(1993)2月2日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 F 7/18		K 8018-4H		
B 01 J 27/135				
	27/133			
C 08 F 30/08	MNU	7242-4J		
# C 07 B 61/00	300			

審査請求 未請求 請求項の数 1(全 9 頁)

(21)出願番号	特願平3-204892	(71)出願人 000004341 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目10番1号
(22)出願日	平成3年(1991)7月20日	(72)発明者 ▲ます▼岡 茂 兵庫県西宮市門戸岡田町6-11-203
		(72)発明者 伊藤 雅康 兵庫県伊丹市千僧2-86
		(72)発明者 本田 芳裕 兵庫県川西市向陽台1-13-59
		(74)代理人 弁理士 株▲ぎ▼元 邦夫

(54)【発明の名称】 重合性モノマーの製造法

(57)【要約】

【目的】 マレイン酸モノエステルのシリルエステル化物からなる重合性モノマーを製造する方法において、反応工程を簡素化し、製造工程上の不利を回避するとともに、上記重合性モノマーの収率および純度を向上させる。

【構成】 無水マレイン酸に、一価アルコール、トリオルガノシラノールおよびリイス酸またはルイス塩基を加えて、脱水反応を伴うエステル化反応を行わせることにより、マレイン酸モノエステルのシリルエステル化物からなる重合性モノマーを製造する。

(2)

特開平5-25186

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無水マレイン酸に、一価アルコール、トリオルガノシラノールおよびルイス酸またはルイス塩基を加え、脱水反応を伴うエステル化反応を行わせて、マレイン酸モノエステルのシリルエステル化物からなる重合性モノマーを製造することを特徴とする重合性モノマーの製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、マレイン酸モノエステルのシリルエステル化物からなる重合性モノマーを製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、マレイン酸モノエステルのカルボキシル基をシリルエステル化して、分子内にシリル基を導入した重合性モノマーは、たとえば、特開昭63-215781号公報に示されているように、一般的には、マレイン酸モノエステルとトリオルガノクロロシランとを、トリエチルアミンなどの塩基の存在下で、脱塩化水素する方法で製造されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかるに、トリエチルアミンなどの塩基を用いた脱塩化水素による方法では、一般に、まずマレイン酸モノエステルのアミン塩を中間体として形成したのちに、トリオルガノクロロシランと反応させることになるため、反応工程が多段階となり、またトリエチルアミン塩酸塩などの結晶性の塩酸塩が副生するため、この塩酸塩を取り除く工程が必要となるなど、製造工程上の不利を免れなかつた。また、目的とするマレイン酸モノエステルのシリルエステル化物の収率および純度が低いという問題もあつた。

【0004】 本発明は、上記従来の問題点に鑑み、マレイン酸モノエステルのシリルエステル化物からなる重合性モノマーを製造する方法において、反応工程を簡素化し、製造工程上の不利を回避するとともに、上記重合性モノマーの収率および純度を向上させることを目的としている。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記の目的を達成するために、鋭意検討した結果、マレイン酸モノエステルのシリルエステル化が、特定の触媒を用いることによつて、カルボキシル基とトリオルガノシラノールとの脱水反応により達成でき、これによると、反応工程の簡素化とともに、目的とするシリルエステル化物の収率および純度を大きく向上できることを知り、本発明

2

テル化物からなる重合性モノマーを製造することを特徴とする重合性モノマーの製造法に係るものである。

【0007】

【発明の構成・作用】 本発明に用いる一価アルコールとしては、炭素数が通常1～12個である、直鎖状、分岐状または環状のアルキルアルコールが挙げられ、その1種を単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0008】 本発明に用いるトリオルガノシラノールは、3個の有機基が互いに同一の基であつても異なる基であつてもよい。有機基としては、炭素数が通常1～21個の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基が挙げられ、その他アリール基や置換アリール基であつてもよい。

【0009】 上記のアルキル基としては、たとえば、メチル、エチル、n-ブロピル、n-ブチル、n-オクチル、イソブロピル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、2-エチルヘキシル、シクロブロピル、シクロヘキシルなどがあり、置換アリール基としては、ハロゲン、炭素数が10程度までのアルキル基、アシル基、ニトロ基またはアミノ基などで置換されたアリール基がある。

【0010】 本発明に用いるルイス酸またはルイス塩基としては、たとえば、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫シアセテート、ジブチル錫ジオクトエートなどの有機錫化合物、四塩化チタン、テトラブロキシチタン、チタノセンシクロライドなどのチタン化合物などのルイス酸や、トリエチルアミン、イミダゾールなどのルイス塩基が挙げられる。

【0011】 本発明においては、無水マレイン酸に、上記の一価アルコール、トリオルガノシラノールおよびルイス酸またはルイス塩基を加えて、脱水反応を伴うエステル化反応を行わせるが、このエステル化反応は、言うまでもなく、無水マレイン酸と一価アルコールとのモノエステル化反応と、さらにトリオルガノシラノールとのシリルエステル化反応との両反応を含むものである。

【0012】 この両反応は、いずれを先に行つても、また同時に行つてもよく、したがつて無水マレイン酸に対する一価アルコールおよびトリオルガノシラノールの添加順序は特に限定されない。しかし、通常は、まず一価アルコールを加え、つづいてトリオルガノシラノールを加えるのが普通である。

【0013】 上記の一価アルコールを加えるにあたり、無水マレイン酸は、固体（結晶）状態のままであつても、加温により溶融させた状態であつてもよく、さらに溶剤に溶解させた溶液状態とされていてもよい。反応の

(3)

特開平5-25186

3

レイン酸のカルボキシル基1当量に対し、通常1～3モルの割合で用いられる。

【0015】トリオルガノシラノールを加え、ルイス酸またはルイス塩基の存在下で行わせる脱水反応は、通常は-70～30℃、好ましくは-30～25℃の温度で、行うことができる。トリオルガノシラノールは、無水マレイン酸のカルボキシル基1当量に対し、通常1～6モルとするのがよい。

【0016】上記の両反応において、反応中に生成する水分を除去するために、脱水剤を用いてもよい。このような脱水剤としては、たとえば、無水硫酸マグネシウム、無水硫酸ナトリウム、無水塩化カルシウムなどの無水無機塩、N・N'ーシンクロヘキシルカルボジイミドなどのカルボジイミド類、シリカゲル、モレキュラーシーブスなどが挙げられる。

【0017】また、上記の両反応において、無水マレイン酸を溶解したり、溶液反応に使用したりする溶剤としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、ジエチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶剤、ヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶剤などがあり、一価アルコールやトリオルガノシラノールの極類などに応じて適宜選択すればよい。

【0018】このようにして得られる反応生成物は、マレイン酸モノエステルのシリルエステル化物を主成分としたものであつて、これには、言うまでもなく、従来のようなアミン塩酸塩の結晶などが全く含まれていない。このため、この反応生成物の溶液より、溶剤を留去してから減圧蒸留することにより、目的とするマレイン酸モノエステルのシリルエステル化物からなる重合性モノマーを、通常75重量%以上、好適には80重量%以上の高収率で、かつ道算90重量%以上、好適には95重量%以上の高純度で、得ることができる。

【0019】なお、上記シリルエステル化物であることの確認は、赤外線吸収スペクトル(IR)や核磁気共鳴スペクトル(NMR)にて、容易に行える。また、上記シリルエステル化物の純度は、ガスクロマトグラフィーにて測定できる。

【0020】本発明の方法にて得られるマレイン酸モノエステルのシリルエステル化物は、重合性モノマーとして、既知のラジカル重合法などの任意の重合法にて、高分子ポリマーとされ、このポリマーは、側鎖にシリル基を有するものとして、加水分解性プラスチック、水中防腐被覆剤、医療用高分子材料などの各種の用途に、幅広く使用することができる。

4

素化を図ることができ、またトリエチルアミン塩酸塩などの固体の副生成物を分離除去する工程も不要になる。さらに、上記従来の方法に比べて、得られるマレイン酸モノエステルのシリルエステル化物からなる重合性モノマーの収率および純度を大きく向上できるなどの顕著な効果が得られる。

【0022】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明する。

10 【0023】実施例1

攪拌機および加温冷却装置を付けた4リットルの4つ口フラスコに、酢酸ブチル1リットルを入れ、その中に無水マレイン酸1モルを加え、煮沸にて溶解させたのち、さらにメチルアルコール1モルを加えた。その後、継続して攪拌し、トリエチルアミン10ミリモルを加えた。つぎに、t-ヘキシルジメチルシラノール1.5モルを40分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を80℃に加熱し、さらに2時間継続を継続した。生成した水を還流状態にして除去したのち、反応を終了した。

20 【0024】このようにして得た反応生成物の溶液から、ロータリーエバボレーターにて酢酸ブチルを留去したのち、減圧蒸留に供した。圧力2.0mmHgにて141～143℃を本留として取り出した。得られた重合性モノマーの収率は79.8重量%、純度は97.9重量%であった。

【0025】なお、純度は、ガスクロマトグラフィーにより測定したものであるが、この測定条件は、下記のとおりである。

機種：HP社 5890 SERIES II

30 カラム：G-100（化学品検査協会製）

カラム温度：230℃(固定)

インジェクション・ディジエクション温度：250℃

流量：1.9.8ml/分

リテンションタイム：30分

【0026】また、上記の実施例1で得られた重合性モノマーが、マレイン酸モノエステルのシリルエステル化物であることについては、IRにより、下記の特性吸収を調べることにより、確認した。

-C(=O)- : 1700～1750cm⁻¹

40 -Si-C- : 1400～1480cm⁻¹

-Si-O- : 1120～1180cm⁻¹

1200～1260cm⁻¹

1370～1410cm⁻¹

【0027】さらに、NMRにより、³H-NMR特性吸収： δ (ppm)を調べることによつても、上記のシリ

http://www4.ipdl.ncipi.go.jp/tjcontenttrns.ipdl?N0000=21&N0400=image/gif&N0401=/NSAPITMP/w... 11/23/2004

(4)

特開平5-25186

5

5

δ	分解様式(水素数)	結合様式
0.38	s (6H)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
0.84～0.93	m (12H)	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
1.63～1.68	m (1H)	$\begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{C}-\text{C}-\text{CH} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array}$
3.78	s (3H)	$\begin{array}{c} \text{---C---O---CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
6.18～6.27	m (2H)	$-\text{HC}=\text{CH}-$

【0029】なお、参考のために、図1に実施例1で得た重合性モノマーのIRスペクトルを、図2に同重合性モノマーのNMRスペクトルを、それぞれ示す。

【0030】実施例2

攪拌機および加温冷却装置を付けたリットルの4つ口フラスコに、テトラヒドロフラン2リットルを入れ、その中に無水マレイン酸1モルを加え、常温にて溶解させたのち、さらにメチルアルコール1モルを加えた。その後、継続して攪拌し、ジブチル錫シアセテート7ミリモルを加えた。つぎに、t-ブチルジメチルシラノール1.1モルを20分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を80°Cに加熱し、さらに2時間攪拌を継続した。生成した水を還流状態にして除去したのち、反応を終了した。

【0031】このようにして得た反応生成物の溶液から、ロータリーエバボレーターにてテトラヒドロフランを留去したのち、減圧蒸留に供した。圧力1.0mmHgにて68～70°Cを本層として取り出した。得られた重合性モノマーの収率は91.1重量%、純度は98.1重量%であつた。

【0032】なお、この重合性モノマーが、マレイン酸モノエステルのシリルエステル化物であることについては、実施例1の場合と同様に、IRおよびNMRにより、確認同定した。表2にこの重合性モノマーのNMRの特性吸収を示す。

【0033】

【表2】

(5)

特開平5-25186

7

8

δ	分解様式(水素数)	結合様式
0.31	s (6H)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{O}-\text{Si}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
0.94	s (9H)	$\begin{array}{cc} \text{C} & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{O}-\text{Si}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ & \\ \text{C} & \text{CH}_3 \end{array}$
3.75	s (3H)	$\begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
6.19	s (2H)	$-\text{HC}=\text{CH}-$

【0034】実施例3

攪拌機および加温冷却装置を付けた5リットルの4つ口フラスコに、ベンゼン2リットルを入れ、その中に無水マレイン酸1モルを加え、常温にて溶解させたのち、メチルアルコール1モルを加えた。その後、継続して攪拌し、イミダゾール1.2ミリモルを加えた。つぎに、トリイソプロピルシラノール1.1モルを40分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を80°Cに加热し、さらに2時間攪拌を継続した。生成した水を還流状態にして除去したのち、反応を終了した。

【0035】このようにして得た反応生成物の溶液から、ロータリーエバボレーターにてベンゼンを留去した*

*のち、減圧蒸留に供した。圧力1.5mmHgにて85~87°Cを本留として取り出した。得られた重合性モノマーの収率は81.4重量%、純度は98.8重量%であつた。

【0036】なほ、この重合性モノマーが、マレイン酸モノエステルのシリルエステル化物であることについては、実施例1の場合と同様に、IRおよびNMRにより、確認同定した。表3にこの重合性モノマーのNMRの特性吸収を示す。

【0037】

【表3】

δ	分解様式(水素数)	結合様式
1.00~1.11	d (18H)	$-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$
1.31~1.37	m (3H)	$-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_2\text{C})_3$
3.78	s (3H)	$\begin{array}{c} \text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array}$
6.18~6.27	m (2H)	$-\text{HC}=\text{CH}-$

【0038】実施例4

攪拌機および加温冷却装置を付けた5リットルの4つ口

モルを30分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を50°Cに加热し、さらに2時間攪拌を継続した。生成した

(6)

特開平5-25186

10

マーの収率は83.3重量%、純度は98.7重量%であつた。

【0040】なお、この重合性モノマーが、マレイン酸モノエステルのシリルエステル化物であることについては、実施例1の場合と同様に、IRおよびNMRによ

*り、確認同定した。表4にこの重合性モノマーのNMRの特性吸収を示す。

【0041】

【表4】

δ	分解様式(水素数)	結合様式
0.91～0.95	d (6H)	$-C - C - CH_3$ CH_3
1.09～1.12	d (18H)	$-O - Si(C - CH_3)_3$ CH_3
1.31～1.36	m (3H)	$-O - Si(CH - C) 3$ C
1.53～1.57	m (2H)	$-C = O - C - CH_2 - C - C$ O C
1.67～1.72	m (1H)	$-C = O - C - C - CH - C$ O C
3.98～4.20	t (2H)	$-C = O - CH_2 - C - C - C$ O C
6.20	s (2H)	$-HC = CH -$

【0042】実施例5

攪拌機および加温冷却装置を付けたらリットルの4つ口フラスコに、無水マレイン酸1モルを加え、さらにメチルアルコール1モルを加えて、常温にて1時間攪拌を続けた。5°Cに冷却し、継続して攪拌しながら、四塩化チタン0.5ミリモルと無水硫酸マグネシウム0.5モルを加えた。つぎに、ターブルジフェニルシラノール1モルを30分かけて滴下した。滴下終了後、トルエン1.5リットルを加え、反応液を30°Cに加温し、さらに2時間攪拌を継続したのち、反応を終了した。反応中に生成した水は、無水硫酸マグネシウムにてトラップした。

【0043】このようにして得た反応生成物の溶液か

ら、ロータリーエバボレーターにてトルエンを留去した39のうち、減圧蒸留に供した。圧力1.0mmHgにて141～144°Cを李留として取り出した。得られた重合性モノマーの収率は83.1重量%、純度は97.4重量%であつた。

【0044】なお、この重合性モノマーが、マレイン酸モノエステルのシリルエステル化物であることについては、実施例1の場合と同様に、IRおよびNMRにより、確認同定した。表5にこの重合性モノマーのNMRの特性吸収を示す。

【0045】

【表5】

(7)

特開平5-25186

11

12

δ	分解様式(水素数)	結合様式
1.14	s (9H)	$ \begin{array}{c} \phi & \text{CH}_3 \\ & \\ -\text{O}-\text{Si}(\phi)-\text{C}-\text{CH}_3 \\ & \\ & \text{CH}_3 \end{array} $ <p>(ϕ : フェニル基)</p>
3.63	s (3H)	$ \begin{array}{c} -\text{C}-\text{O}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} $
6.24~6.37	m (2H)	$ -\text{HC}=\text{CH}- $
7.27~7.73	m (10H)	$ \begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \text{H} \\ \text{H} & \text{H} \\ & \\ & \text{O}-\text{Si}-\text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \\ & \\ & \text{H} & \text{H} \end{array} $

【0046】実施例6

攪拌機および加温冷却装置を付けた5リットルの4つ口フラスコに、無水マレイン酸1モルを加え、80°Cに加温して溶解させたのち、さらにニアミルアルコール1モルを加え、80°Cに30分間保持した。その後、継続して攪拌し、ジブチル錫ジシアセテート10ミリモルおよび無水硫酸マグネシウム0.5モルを加えた。トルエン2リットルを加入後、トリイソプロピルシリノール1.1モルを40分かけて滴下した。滴下終了後、反応液を50°Cに加熱し、さらに2時間攪拌を継続した。生成した水を還流状態にして除去したのち、反応を終了した。

【0047】このようにして得た反応生成物の溶液か

ら、ロータリーエバボレーターにてトルエンを留去したのち、減圧蒸留に供した。圧力2.0mmHgにて141~143°Cを率として取り出した。得られた重合性モノマーの収率は85.0重量%、純度は96.8重量%であった。

【0048】なお、この重合性モノマーが、マレイン酸モノエステルのシリルエステル化物であることについては、実施例1の場合と同様に、IRおよびNMRにより、確認同定した。表6にこの重合性モノマーのNMRの特性吸収を示す。

【0049】

【表6】

(S)

特開平5-25186

13

14

δ	分解様式 (水素数)	結合様式
0.89~1.00	m (3H)	$-C=O-C-C-C-CH_3$
1.11~1.13	m (18H)	$-O-Si(CH_3)_3$
1.30~1.38	m (7H)	$-C=O-C-C-CH_2-CH_2-C$ $-O-Si(CH_3)_3$
1.63~1.69	m (2H)	$-C=O-O-CH_2-C-C-C$
4.16~4.19	m (2H)	$-C=O-O-CH_2-C-C-C-C$
6.20	s (2H)	$-HC=CH-$

【0050】比較例1

攪拌機および加温冷却装置を付けた5リットルの4つ口フラスコに、トルエン1リットルを入れ、その中に無水マレイン酸1モルを加えて、溶解させたのち、さらにメチルアルコール1モルを加えた。その後、反応液を5°Cにし、攪拌しながら、トリエチルアミン1モルを1時間かけて滴下した。滴下部は黄色するが、攪拌することにより無色透明になつた。反応温度は20°Cに維持した。

【0051】つぎに、この透明液体を10°Cに保ち、継続して攪拌しながら、t-ブチルジメチルクロロシラン1モルを15分かけて滴下した。滴下直後からトリエチルアミンの塩酸塩の析出が観察された。滴下終了後、常温にてさらに2時間攪拌を続けた。

【0052】このようにして得た反応生成物の溶液を、ガラスフィルターにて吸引ろ過してトリエチルアミンの塩酸塩を除去した。ろ過残渣はトルエン0.5リットルにて洗浄し、この洗浄溶剤をろ液に加えた。ついで、ロータリーエバボレーターにて、ろ液からトルエンを留去したのち、減圧蒸留に供した。圧力8.0mmHgにて112~115°Cを本層として取り出した。蒸留物中に一部白色針状晶が認められた。得られた重合性モノマーの収

【0053】なお、この重合性モノマーが、マレイン酸モノエステルのシリルエステル化物であることについては、実施例1の場合と同様に、IRおよびNMRにより、確認同定した。このIR特性吸収およびNMR特性吸収は、前記の実施例2の結果とはほぼ同じであつた。

【0054】以上の結果から明らかのように、実施例1~6においては、いずれも反応工程が簡素化されており、かつ反応中に副生成物の発生がみられず、目的とする重合性モノマーの収率および純度も良好であつた。

【0055】これに対し、比較例1では、マレイン酸モノエステルのアミン塩からなる中間体を生成する工程が必要であり、かつ反応中に副生成物であるトリエチルアミンの塩酸塩の発生がみられ、反応後にこれを取り除く工程が必要となるなど、製造工程上の不利を免れなかつた。また、目的とする重合性モノマーの収率および純度が低かつた。

【図面の簡単な説明】

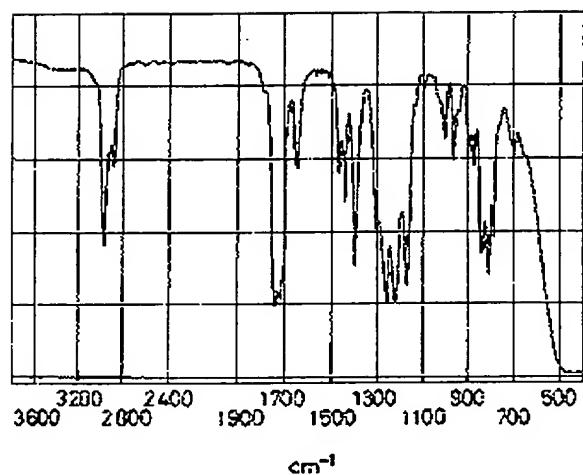
【図1】実施例1で得られた重合性モノマーの赤外線吸収スペクトルを示す特性図である。

【図2】実施例1で得られた重合性モノマーの核磁気共鳴スペクトルを示す特性図である。

(9)

特開平5-25186

[図1]



[図2]

